

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

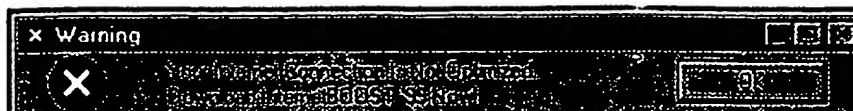
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

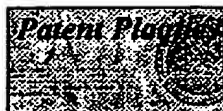
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



[IPN Home](#) | [Search](#) | [Order](#) | [Shopping Cart](#) | [Login](#) | [Site Map](#) | [Help](#)



## JP5077352A2: HEAT SHRINKABLE FILM

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#)

Country: **JP Japan**

Kind:

Inventor(s): **NEGI TAICHI**  
**HIROFUJI SATOSHI**

Applicant(s): **KURARAY CO LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: **March 30, 1993 / Sept. 24, 1991**

Application Number: **JP1991000270575**

IPC Class: **B32B 7/02; B32B 27/28; C08L 77/10; C08L 23/26;**

Abstract: **Purpose:** To provide a heat-shrinkable film excellent in the adhesion to content at the time of thermal shrinking operation having uniform heat shrinkability and good dimensional stability, improved in gas barrier properties, aroma retentivity and org. solvent resistance and easy to manufacture.  
**Constitution:** A heat-shrinkable multilayered film has at least one layer composed of an ethylene/vinyl alcohol copolymer composition consisting of 10-95wt.% of an ethylene/vinyl alcohol copolymer with ethylene content of 20-60mol% and a saponification value of 90% or more and 5-90wt.% of an aromatic polyamide resin or at least said layer and at least one polyamide resin layer and the area shrinkage factor thereof at the time of one-min immersion in hot water at 90°C is 10% or more.  
COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

Other Abstract Info: **DERABS C93-140056 DERC93-140056**

Foreign References: **(No patents reference this one)**



[Nominate this invention for the Gall ry...](#)

Alternative Searches

 [Patent Number](#)

 [Boolean Text](#)

 [Advanced Text](#)

Browse

 [U.S. Class by title](#)

 [U.S. Class by number](#)

**TDB**  
[IBM Technical Disclosure Bulletin](#)

L10 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 AN 1993:627564 CAPLUS  
 DN 119:227564  
 TI Heat-shrinkable multilayer transparent packaging films  
 IN Negi, Taichi; Hirofuji, Satoshi  
 PA Kuraray Co, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM B32B007-02  
 ICS B32B027-28; C08L077-10  
 ICA C08L023-26  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05077352	A2	19930330	JP 1991-270575	19910924 <--
	JP 3091275	B2	20000925		
PRAI	JP 1991-270575		19910924		
AB	Food- and meat-packaging title films contain .gtoreq.1 layer obtained from 10-95:5-90 blends of ethylene (I; 20-60 mol%)-vinyl alc. copolymer (II) having sapon. degree .gtoreq.90% and arom. polyamides, and having specified heat shrink ratios. A 20:80 blend (C) of II (I content 44 mol%) and arom. polyamide (Reny 6001) was coextruded with EVA (A) and Adomer VF-600 (B) to give a A-B-C-B-A multilayer film with good transparency, barrier and heat shrinking properties.				
ST	heat shrinkable transparent packaging film; arom polyamide blend packaging film shrinkable; polyolefin polyamide blend packaging film shrinkable				
IT	Polyamides, uses				
RL: USES (Uses)	(blends with ethylene copolymers, in heat-shrinkable, multilayer and transparent films)				
IT	Packaging materials				
	(films, heat-shrinkable, multilayer, transparent, contg. layers of blends of arom. polyamides and sapon. EVA)				
IT	Heat-shrinkable materials				
	(packaging films, multilayer, transparent, contg. layers of blends of arom. polyamides and sapon. EVA)				
IT	25805-74-7, Reny 6001	58814-83-8	150909-47-0	150909-48-1	
RL: USES (Uses)	(blends with ethylene copolymers, in heat-shrinkable, multilayer and transparent films)				
IT	25067-34-9, Ethylene-vinyl alcohol copolymer				
RL: USES (Uses)	(blends with polyamides, in heat-shrinkable, multilayer and transparent films)				
IT	24937-78-8, EVA				
RL: USES (Uses)	(films, Evaflex P1403, heat-shrinkable, multilayer and transparent, contg. layers of blends of arom. polyamides and sapon. EVA)				
IT	25608-26-8, Himilan 1601	141092-36-6, Admer VF 600			
RL: USES (Uses)	(multilayer and transparent films, contg. layers of blends of arom. polyamides and sapon. EVA, heat-shrinkable)				

=>

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-77352

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	職別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 6	7188-4F		
27/28	1 0 2	6122-4F		
C 0 8 L 77/10	L Q S	9286-4J		
// C 0 8 L 23/26	L D M	7107-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-270575	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ
(22)出願日	平成3年(1991)9月24日		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72)発明者	祢宜 太一
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	廣藤 俐
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(74)代理人	弁理士 岩間 芳雄

(54)【発明の名称】 熱収縮性フィルム

(57)【要約】

【目的】 熱収縮操作時内容物との密着性が優れ、均一な熱収縮性および良好な寸法安定性を有し、かつ、ガスバリアー性、保香性あるいは耐有機溶剤性が良好で製造が容易な熱収縮性フィルムを提供することにある。

【構成】 エチレン含有量20-60モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体組成物層を少なくとも一層、あるいは、少なくとも一層の該層と少なくとも一層のポリアミド樹脂層を有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含有量20-60モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体組成物層を少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性フィルム。

【請求項2】 エチレン含有量20-60モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体組成物層とポリアミド樹脂層をそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

【請求項3】 ポリアミド樹脂層のポリアミド樹脂が芳香族系ポリアミド樹脂である請求項2に記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項4】 エチレン含有量20-60モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体組成物層とオレフィン系樹脂層をそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

【請求項5】 エチレン含有量20-60モル%、けん化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるエチレン-ビニルアルコール共重合体組成物層とポリアミド樹脂層とオレフィン系樹脂層をそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリアー性が優れ、製造が容易な熱収縮性フィルムに関する。

## 【0002】

【発明の背景】生肉、加工畜肉などの脂肪性食品の多くはその形状が不規則で大きさも不揃いである。このように、形態が多様な食品の包装方法としては、熱収縮性のフィルムを用いる収縮包装が工業的に採用されている。この方法の一般的な操作手順は、袋状のフィルムに内容物を入れ、次いで減圧下で袋内の空気を除去し、袋の開口部を密封した後、加熱処理することによりフィルムを熱収縮せしめて内容物に密着せしめて綺麗な包装体を得ることからなっている。この方法において、加熱処理は内容物の殺菌を兼ねて行われる場合があり、通常70-120℃の温度が採用される。

【0003】このような収縮包装に使用されるフィルム

は、ガスバリアー性および密着性に優れ、且つ70-120℃の熱水もしくは温風などによる加熱によって充分に熱収縮する特性を有することが必要である。

【0004】エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EVOHと記す。)は高ガスバリアー性を有している。これらEVOH樹脂を用いて収縮包装用フィルムを作成することも考えられるが、EVOH樹脂フィルムは延伸性に劣り優れた収縮包装用フィルムを得ることはできない。

【0005】この欠点を解決するために種々の提案がなされている。例えば、特開昭56-136365号公報にはポリオレフィン層、ポリアミド樹脂層及びEVOH樹脂層からなる積層フィルムなどが記載されている。

【0006】しかし、EVOH樹脂単独をポリアミド樹脂と積層しても、満足がいく延伸性が得られず、均一な熱収縮性を有するフィルムを得ることができない。

【0007】特開昭64-9238号公報には、EVOHに6-66、6-12ナイロンを中心とする融点120-210℃のポリアミド樹脂をブレンドし、延伸性を改良することが記載されているが、芳香族ポリアミド樹脂を用いることについては何も記載されておらず、しかも、該フィルムは、本発明の熱収縮フィルムが有する優れたガスバリアー性、熱収縮性を有してはいない。

【0008】また、特開昭53-49050号公報には、EVOHにポリアミド樹脂をブレンドした樹脂を用いたフィルムが記載されているが、該フィルムは、耐ボイル性、加熱時寸法安定性を目的として二軸延伸及びそれにつづく熱固定を行ったガスバリアー性フィルムであり、熱収縮性フィルムとすることについては全く記載されていない。

【0009】従って、高いガスバリアー性を有し、且つより優れた熱収縮性、寸法安定性を示し、製造が容易な熱収縮性フィルムの提供が望まれている。

【0010】本発明者等は、EVOH樹脂の高いガスバリアー性を維持しながらその延伸性、熱収縮性、寸法安定性を改良すべく検討した結果、EVOH樹脂自体の延伸性、熱収縮性は、EVOH樹脂に芳香族系ポリアミド樹脂を特定の割合でブレンドした場合、透明性、熱安定性が大巾に改善されるだけでなく、極めて延伸性が向上し、均一な熱収縮性、寸法安定性の優れた多層フィルムが得られる事を見出し、本発明を成すに至った。

## 【0011】

【発明の目的】本発明の第1の目的は、熱収縮操作時内容物との密着性が優れ、均一な熱収縮性および良好な寸法安定性を有し、かつ、ガスバリアー性、保香性あるいは耐有機溶剤性が良好な熱収縮性フィルムを提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、無理な延伸配向をすることなく製造でき、製造時ゲル、ブツの発生がなく、良好な透明性を有するフィルムを容易に製造できる

熱収縮性フィルムを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記熱収縮性フィルムによって達成される。

(1) エチレン含有量20-60モル%、けん化度90%以上のEVOH(以下、本発明のEVOHと記す。)10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるEVOH組成物層を少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性フィルム。

(2) 本発明のEVOH10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるEVOH組成物層とポリアミド樹脂層をそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

(3) ポリアミド樹脂層のポリアミド樹脂が芳香族系ポリアミド樹脂である上記(2)に記載の熱収縮性多層フィルム。

(4) 本発明のEVOH10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるEVOH組成物層とオレフィン系樹脂層をそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

(5) 本発明のEVOH10-95重量%および芳香族系ポリアミド樹脂5-90重量%からなるEVOH組成物層とポリアミド樹脂層とオレフィン系樹脂層をそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、90℃の熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率が10%以上である熱収縮性多層フィルム。

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】本発明において、本発明のEVOHとはエチレン-ビニルエステル共重合体けん化物であり、エチレン含有量20-60モル%、好適には25-58モル%、ビニルエステル成分のけん化度90%以上、好適には95%以上のものが使用できる。エチレン含有量20モル%未満では溶融成形性が悪く、一方60モル%以上では、ガスバリアー性が不足する。また、けん化度が90%未満では、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表例として挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(例えばビバリン酸エステル)も使用できる。

【0016】本発明のEVOHには本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体〔例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、エチルエステルなど)など〕、ビニルシラン化合物(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど)、ビニルピロリドン(N-ビニルピロリドンなど)を共重合体することでもでき、また、可塑性、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラ

一、他の樹脂(ポリアミド、部分けん化エチレン-酢酸ビニル共重合体など)をブレンドすることもできる。また、本発明のEVOHのメルトインデックス(MI)(190℃、2160g荷重下)は0.1-50g/10min.であることが好ましく、0.5-20g/10min.であることが更に好ましい。

【0017】本発明のEVOH組成物に用いられる芳香族ポリアミド樹脂とは、ジアミン成分、ジカルボン酸成分のいずれか一方、あるいは、双方が芳香族化合物である重縮合体であり、その好ましい代表例としてメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂が挙げられる。

【0018】メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂としては、メタキシリレンジアミンと全量の80%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと炭素数が6-10個の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪酸ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%含有した重合体が好ましい。これらの重合体の例としては、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミドなどのような単独重合体、および、メタキシリレン/パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体などのような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラ-ビス(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムのようなラクタム、アミノヘプタン酸のようなアミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体において、パラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して75%以下であるであることが更に好ましい。またキシリレンジアミンと脂肪酸ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中において少なくとも70モル%以上有するのが好ましく、75モル%以上有するのが更に好ましい。また、これらのポリマーは、例えばナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-12等の重合体、帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有してもよい。該メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の相対粘度(96%硫酸溶液(1g/100ml)、25℃)は1.0-5dl/g、さらには1.5-4dl/gあることが望ましい。

【0019】さらに、本発明において使用できる芳香族ポリアミドとして非晶質ポリアミドを挙げることができる。ここで非晶質ポリアミドとは、DSC測定において、実質上吸熱結晶融解ピークを有さないもので、ジアミン成分、ジカルボン酸成分のうちの少なくとも一方が芳香族化合物である重縮合体であり、その代表例としては、脂肪酸ジアミンおよび芳香族ジカルボン酸の重縮合

体が挙げられる。

【0020】上記脂肪族ジアミンとしては、たとえばヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ビス-(4-アミノヘキシル)-メタン、2, 2-ビス-(4-アミノヘキシル)-イソプロピリデン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノプロパン、および2-エチルジアミノブタンなどが挙げられる。これらのジアミンは、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。なかでも、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 4-ジアミノブタンおよび1, 3-ジアミノプロパンが好適に用いられる。

【0021】上記芳香族カルボン酸としては、たとえばイソフタル酸、テレフタル酸、アルキル置換イソフタル酸、アルキル置換テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。中でも、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが熱成形性、透明性およびガスバリアー性などの面で好適である。

【0022】非晶質ポリアミドの具体例としては、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸/テレフタル酸の重縮合体、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体などが挙げられる。中でも、イソフタル酸/テレフタル酸のモル比が60/40~95/5、さらには65/35~90/10の範囲にあるヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸/テレフタル酸の重縮合体が好適である。

【0023】また、本発明のEVOHへの上記芳香族ポリアミド樹脂の添加量は5~90重量%、好適には7~80重量%である。添加量が5重量%以下では延伸性の改善効果が十分でなくムラが発生し易い。一方、90重量%以上ではガスバリアー性が大巾に低下し、高ガスバリアーフィルムとしては使用に耐えない。

【0024】本発明のEVOHと芳香族ポリアミド樹脂とをブレンドする方法は、特に限定されるものではない。本発明のEVOHと芳香族ポリアミド樹脂とをドライブレンドしてそのまま使用してもよいが、バンバリーミキサー、単軸、または二軸スクリュウ押出し機などでペレット化、乾燥して使用する方法がより好ましい。ブレンドが不均一であったり、またブレンドペレット化操作時にゲル、ブツの発生や混入があると、加熱延伸成形時にEVOH組成物層の破れ、クラック、ムラが発生す

る可能性が大きい。従って、ブレンドペレット化操作時に混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素ガスでシールし、低温で押出することが望ましい。また、ブレンド、ペレット化する際、他の添加物(可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂など)を本発明の目的が阻害されない範囲で使用することができる。特に、ゲル発生防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤を0.01~1重量%添加することは好適である。

【0025】本発明のEVOH組成物層(以下、層(A)と記す。)に積層するポリアミド樹脂層(以下、層(B)と記す。)の樹脂としては、ナイロン6、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン611、ナイロン612を構成する単量体成分の二元以上の共重合体、およびナイロン6、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン611、ナイロン612が挙げられ、また、ガスバリアー性が上記ポリアミド樹脂より優れた前記芳香族系ポリアミド樹脂、あるいはこれと上記ポリアミド樹脂との共重合、あるいは溶融ブレンド物なども好ましいものとして挙げられる。

【0026】本発明の熱収縮性フィルムは層(A)、あるいは、層(A)および層(B)を有している。層(A)および層(B)はそれぞれ2層以上あってもよい。層(A)および層(B)をそれぞれ2層以上有する場合、各層を構成する樹脂組成は、それぞれ同一であっても、又異なってもよい。

【0027】本発明の熱収縮性フィルム中の層(B)の厚みは耐熱性の点から3 $\mu$ m以上、延伸性、寸法安定性の点から30 $\mu$ m以下が好ましい。

【0028】また、層(A)の厚みはガスバリアー性と延伸性のバランスから3~20 $\mu$ m、好ましくは3~15 $\mu$ mである。また、層(B)の厚みは層(A)の厚みよりも厚いことが好ましい。また、層(A)および層(B)がそれぞれ2層以上ある場合、層(B)の合計厚みが層(A)の合計厚みよりも厚いことが好ましく、全厚みは15~200 $\mu$ mであることが好ましい。

【0029】本発明の熱収縮性フィルムは少なくとも一層の層(A)、あるいは、層(A)と層(B)との2層からなるが、種々の機能を付加する為に他の熱可塑性樹脂を積層することができる。熱可塑性樹脂としては押出成形性、延伸性およびシール性の見地からオレフィン系樹脂が好ましい。

【0030】オレフィン系樹脂としては、エチレンとビニルエステル単量体との共重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、EVAと記す。)、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸エステルより選ばれる単量体とエチレンとの共重合体、例えばアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル

酸エステル等から選ばれた単量体とエチレンとの共重合体、アイオノマー樹脂、線状低密度ポリエチレン（以下、LLDPEと略称する。）及びLLDPEとEVAとの混合樹脂、密度0.91以下でビッカト軟化点（ASTMD-1525により測定）95℃以下、好ましくは85℃以下の超低密度ポリエチレン（以下、VLDPEと略称する。）及びVLDPEと少量のLLDPEの混合樹脂、結晶性プロピレン-エチレン共重合体とポリプロピレン系エラストマーの混合樹脂が好ましい。EVAとしては酢酸ビニル含量が3~19重量%のものが好ましい。LLDPEとEVAの混合樹脂中のEVAの割合は少なくとも55重量%を含有していることが延伸性、見地から好ましい。LLDPEとしては、エチレンと少量のブテン-1、ペンテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数4~18の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体で結晶融点118~125℃のものが好ましい。アイオノマー樹脂としては、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸との共重合体及びこれら $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の一部をけん化した共重合体の陰イオン部分をNa、K、Mg、Ca、Zn等の金属イオンで一部を中和したものが用いられる。通常、NaおよびZnが用いられる。2価の金属イオンで一部中和してなるアイオノマー樹脂にポリアミドオリゴマーが含まれているものでもよい。

【0031】本発明の熱収縮性多層フィルムにおいて、オレフィン系樹脂を2層以上積層する場合は、それぞれのオレフィン系樹脂は同一であっても、また異なってもよい。オレフィン系樹脂は層(A)と層(B)の間に配置されていてもよいが、好ましくは層(A)あるいは層(A)と層(B)の積層フィルムの片側または両側に積層される。オレフィン系樹脂を積層することにより押出成形性、寸法安定性などが改善され、又優れたシール性を付与することが出来る。

【0032】層(A)、層(B)およびオレフィン系樹脂層には延伸性、ガスバリア性を阻害しない範囲で熱可塑性樹脂、無機フィラー、顔料などの無機添加物および/または有機添加物、およびフィルム製造時などで発生するトリム、屑などの回収再使用品などを添加することが出来る。また回収再使用品などを含む樹脂は1層あるいはそれ以上の層として別に本発明の積層フィルム中に設けることができる。

【0033】本発明の熱収縮性フィルムを製造する方法を以下に述べる。

【0034】本発明の熱収縮性フィルムが多層構造を有するものである場合、多層構造体は、押出ラミネート法、ドライラミネート法、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレ成形法、溶液コート法などにより積層することによって得ることができる。積層

に当り層間に接着性樹脂を介してもよい。

【0035】接着性樹脂としては、各層を強固に接着するものであれば、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をオレフィン系重合体または共重合体〔ポリエチレン（低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステル、エチルエステルなど）共重合体〕にグラフトしたものが、好適に用いられる。

【0036】押出成形された積層物は直ちに急冷し実質上可能な限り非晶質にすることが好ましい。次いで、該積層体をEVOHの融点以下の範囲で再加熱し、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法あるいはインフレ延伸法などにより一軸、あるいは二軸延伸する。延伸に先立ち、該多層構造体に放射線、電子線、紫外線などを照射し、層(A)、層(B)あるいは/および特にオレフィン系樹脂層を架橋すること、押出成形時化学架橋剤を添加し化学架橋すること、あるいは架橋オレフィン系樹脂層に層(A)、層(B)を積層した多層構造体を用いることは、延伸成形性がより改善されるのでより好適である。延伸倍率としては縦あるいは/および横それぞれ1.3~9倍、好ましくは1.5~4倍であり、又加熱温度としては、50~140℃、好ましくは60~100℃である。加熱温度が50℃以下未満では延伸性が悪くなり、寸法変化も大きくなる。また、加熱温度が140℃以上になると、所望の熱収縮率が得られない。本発明の熱収縮性フィルムを90℃熱水中に一分間浸漬した時の面積収縮率は10%以上であり、好ましくは20%以上、さらには30%以上、さらには45%以上である。面積収縮率が10%未満であると包装品の表面にフィルムのしわが発生したり、内容物と包装フィルムとの密着性が損なわれ商品の外観が劣る事になる。また縦および/または横の収縮率は10%以上が好ましく、さらには15%以上が好ましい。

【0037】多層フィルムの構成としては、層(A)/接着性樹脂層/オレフィン系樹脂層、オレフィン系樹脂層/接着性樹脂層/層(A)/接着性樹脂層/オレフィン系樹脂層、層(A)/層(B)/接着性樹脂層/オレフィン系樹脂層、オレフィン系樹脂層/接着性樹脂層/層(A)/層(B)/接着性樹脂層/オレフィン系樹脂層、層(B)/層(A)/接着性樹脂層/オレフィン系樹脂層、オレフィン系樹脂層/接着性樹脂層/層(A)/接着性樹脂層/層(B)/接着性樹脂層/オレフィン系樹脂層などが代表的なものとして挙げられる。両外層にオレフィン系樹脂層を設ける場合は、それぞれの樹脂は異なってもよいし、また同じであってもよい。

【0038】また、本発明において、層(A)の含水率については、特に限定するものではないが0.001~10重量%以内であることが好適である。



【0039】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これによりなら限定されるものではない。

【0040】

【実施例】

実施例1

エチレン含有量44モル%、けん化度99.4%、メルトインデックス(MI)190℃、2160g荷重)5.5g/10min.のEVOH(クラレ製EVAL EP-E105)80重量部、芳香族ジアミン成分として90モル%のメタキシリレンジアミンと10モル%のオルトキシリレンジアミンを用い、ジカルボン酸成分としてアジピン酸を用いた芳香族系ポリアミド樹脂(三菱ガス化学製レニー6001)20重量部を二軸スクリュタイプ、ベント式30mmφの押出機に入れ、窒素ガス雰囲気下、200℃で押出しペレット化を行った。得られたペレットのメルトインデックス(MI)は28g/10min.であった。

【0041】上記ペレットをEVOH層の組成物として用い、4種5層共押出装置にかけ、5層よりなる原反シートを作成した。原反シートの層構成は表2に示すとおりである。得られたシートをパンタグラフ式二軸延伸機にかけ、70℃で延伸倍率3×3倍で同時二軸延伸を行った。

\*【0042】得られた熱収縮性多層フィルムの特性を表3に示す。

実施例2-5、比較例1-4

表1に示すようにEVOH層の組成物を変え、表2に示すように原反シートの層構成を変えた以外は実施例1と同様にして熱収縮性多層フィルムを作成した。

【0043】得られた熱収縮性多層フィルムの特性を表3に示す。

実施例6

10 原反シートを構成する各樹脂を複数の押出機で別々に押出し、環状ダイに供給し、表2に示す層構成の原反シートを共押出した。EVOH層の組成物としては表1に示した物を用いた。ダイから押出された筒状体を10℃の冷却槽で冷却し、折り巾150mm、厚さ900μmのチューブ状積層体を得た。該積層体を80℃に調節した加熱槽中を通過させ昇温加熱後、チューブ状積層体内に送られた空気によって長手方向に2.5倍、横(直径)方向に2.5倍に延伸した。得られた二軸延伸フィルムの折り巾は約375mm、厚さは140μmであった。

【0044】得られた熱収縮性多層フィルムの特性を表3に示す。

【0045】

【表1】

	E V O H 層 の 組 成 物			
	E V O H ( A )		芳香族ポリアミド ( B )	ブレンド比率
	エチレン含有量モル%	MI g/10min		(B) (A) + (B) 重量%
実施例1	44	5.5	PA-1	20
実施例2	44	5.5	PA-1	20
実施例3	44	5.5	PA-1	10
実施例4	27	1.6	PA-1	20
実施例5	44	5.5	PA-2	20
実施例6	44	5.5	PA-2	60
比較例1	44	5.5	——	——
比較例2	——	——	——	——
比較例3	44	5.5	PA-1	3
比較例4	44	5.5	PA-3	20

注 PA-1 ; キシリレンジアミン+アジピン酸(三菱ガス化学製 レニー6001)

PA-2 ; ヘキサメチレンジアミン+o,p-フタル酸(三菱化成製 X-21)

PA-3 ; 脂肪族系6・12ナイロン(EMS,グリロンCR-9)

【0046】

※・※【表2】

1 1

1 2

	原 反 シ ー ト の 層 構 成					
	最 外 層 300 $\mu$ m	接 着 層 50 $\mu$ m	P A 層 150 $\mu$ m	EVOH層 50 $\mu$ m	接 着 層 50 $\mu$ m	最 内 層 300 $\mu$ m
実施例 1	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	EVA
実施例 2	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	IO
実施例 3	——	——	PA-1	組 成 物	Ad	EVA
実施例 4	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	EVA
実施例 5	——	——	PA-1	組 成 物	Ad	EVA
実施例 6	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	EVA
比較例 1	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	EVA
比較例 2	——	——	PA-1	——	——	——
比較例 3	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	EVA
比較例 4	EVA	Ad	——	組 成 物	Ad	EVA

注 PA-1 ; キシリレンジアミン+アジピン酸 (三菱ガス化学製 レニー6001)

EVA ; 三井デュボン製 エバフレックス P-1403

IO ; 三井デュボン製 ハイミラン1601

Ad ; 三井石油化学製 アドマーVF-600

【0047】

\* \* 【表3】

	延 伸 フ ィ ル ム 特 性				
	外 観		延 伸 性	ガスバリアー性 *1	熱収縮性 *2
	透 明 性	ゲル ブツ		平 均 cc.20 $\mu$ /m <sup>2</sup> day.atm.	面積収縮率 %
実施例 1	良 好	微 小	良 好	3 0	6 0
実施例 2	良 好	微 小	良 好	3 2	6 5
実施例 3	良 好	微 小	良 好	2 5	5 0
実施例 4	良 好	微 小	良 好	3 9	6 0
実施例 5	良 好	微 小	良 好	3 5	5 0
実施例 6	良 好	微 小	良 好	4 3	5 8
比較例 1	良 好	微 小	不 良	2 0	3 5
比較例 2	良 好	微 小	不 良	2 0	3 0
比較例 3	良 好	微 小	不 良	2 5	3 4
比較例 4	不 良	大	不 良	1 0 0	4 0

\*1 ; モコン社製 10/50型で測定

\*2 ; 90℃の熱水中に1分間浸漬

【0048】

【発明の効果】本発明の熱収縮性フィルムは、均一な熱収縮性および良好な寸法安定性を有し、熱収縮操作時、内容物との密着性が優れており、また、ガスバリアー性、保香性及び耐有機溶剤性が良好である。また、本発明

※明の熱収縮性フィルムを製造する場合、極めて延伸性が良い為無理な延伸配向をすることなく製造でき、また、熱安定性が良好なためゲル、ブツの発生がなく、透明性も良好なものを得ることができる。